

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-012333

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

---

(51)Int.Cl.

C01G 35/00  
C01G 33/00

---

(21)Application number : 07-183230

(71)Applicant : HC STARCK GMBH & CO KG

(22)Date of filing : 28.06.1995

(72)Inventor : BEHRENS DIETER  
BLUDSSUS WALTER  
REICHERT KARLHEINZ  
TROEGER HARALD

---

(30)Priority

Priority number : 94 4422761    Priority date : 29.06.1994    Priority country : DE

---

(54) PRODUCTION OF TANTALUM HYDRATE AND/OR NIOBIUM OXIDE AND RESULTED TANTALATE AND NIOBATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain spherical Ta and/or Nb oxide by adding an ammonia soln. contg. CO<sub>2</sub> to an acidic fluoride soln. prepd. by dissolving Ta and/or Nb.

CONSTITUTION: The ammonia soln. contg. the CO<sub>2</sub> is added to the acidic fluoride soln. prepd. by dissolving the Ta and/or Nb until the pH thereof attains 7 and thereafter, the precipitate formed by reaction is filtered, by which the (hydrated) spherical Ta and/or Nb oxide is obtd. The (hydrated) spherical Ta and/or Nb oxide and the material selected from metal oxide, hydroxide and carbonate are mixed at a corresponding to stoichiometric ratio and the mixture is fired, by which the spherical tantalum acid and/or niobium acid metal having a BET value of <1 m<sup>2</sup>/g is obtd.

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12333

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 35/00	D			
	C			
33/00	A			
	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-183230	(71) 出願人	591007228 エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンジツトゲゼルシャフト H. C. STARCK GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKT ER HAFTUNG & COMPAGNIE KOMMANDIT GESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国デー38642 Goslar・イムシユレーケ78-91
(22) 出願日	平成7年(1995)6月28日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	P 4 4 2 2 7 6 1. 2		
(32) 優先日	1994年6月29日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水和タンタルおよび/またはニオブ酸化物の製造および得られるタンタル酸塩およびニオブ酸塩

(57) 【要約】

【目的】 水和タンタルおよび/またはニオブ酸化物の製造および得られるタンタル酸塩およびニオブ酸塩。

【構成】 CO<sub>2</sub>が入っているアンモニア溶液をTa/Nbの酸性フッ化物溶液の中に導入してpHを7以上にすることによる球形の水和タンタルおよび/またはニオブ酸化物またはタンタルおよび/またはニオブ酸化物の製造、並びに上記水和物と酸化物から得られる金属のタンタル酸塩および/またはニオブ酸塩。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 球形の水和タンタルおよび／またはニオブ酸化物またはタンタルおよび／またはニオブ酸化物の製造方法において、 $\text{CO}_2$ が入っているアンモニア溶液をタンタルおよび／またはニオブが入っている酸性フッ化物溶液にこの溶液のpH値が7以上になるまで導入することを特徴とする方法。

【請求項2】 球形のタンタル酸および／またはニオブ酸金属の製造方法において、請求項1の方法で製造した水和タンタルおよび／またはニオブ酸化物を、金属の酸化物、水酸化物および炭酸塩から成る群から選択される材料と、相当する化学量論的量で混合した後、その得られる混合物の焼成を行うことを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の背景】本発明は、球形の水和タンタルおよび／またはニオブ酸化物またはタンタルおよび／またはニオブ酸化物の製造方法、並びにそれらから得られる金属のタンタル酸塩および／またはニオブ酸塩に関する。

【0002】ゾル／ゲル方法(Chem. Mater. 1991, 3, 335-339)を用いて有機タンタル化合物の加水分解を行うことにより、球形の酸化タンタルを得ることができる。しかしながら、この方法は非常に高価であることから、今まで実際上の経済的重要性を全く示していなかった。フッ化物または塩化物をルートとする今まで知られていた沈澱反応はいずれも球形生成物をもたらさない。

【0003】 $\text{NH}_3$ と $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の混合物を添加することで低フッ素含有量の水酸化物を生じさせることができることは特開平1/115820号から公知であるが、ここでは、その塩基性を示す試薬溶液にその酸性溶液を導入しそしてその塩基性範囲を維持することを条件としている。このようにして既に知られている種々の結晶形態で $\text{Ta}_2\text{O}_5$ が得られてはいるが、これは球形でない。このような生成物が示す焼結挙動および収縮挙動は不適切であり、従って、これらを例えばエレクトロセラミック成分のための出発材料として用いるのはあまり適切でない。

【0004】従って、本発明の主要目的は、この従来技術に関して記述した欠点を示さない球形のタンタルおよび／またはニオブ酸化物を製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【発明の要約】驚くべきことに、炭酸アンモニウム溶液をタンタルおよび／またはニオブが入っている酸性フッ化物溶液にこの溶液のpH値が7以上になるまで導入すると、フッ化物量が低い球形の水酸化タンタルまたは $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、そしてまたフッ化物量が低い球形の水酸化ニオブまたは $\text{Nb}_2\text{O}_5$ が得られることをここに見出した。この方法が本発明の主題である。好適には、この透明な酸

性の金属フッ化物溶液に飽和炭酸アンモニウム溶液を加えることでこの反応を酸性範囲から塩基性範囲に移すことによって、本発明に従う沈澱反応を実施する。このようにすることで、濾過が容易な水和酸化物が得られ、これは洗浄するのが非常に容易であると共に、これの主要粒子の形状は球形である。この球形構造は、焼成でその水酸化物を酸化物に変化させた後でも損傷を受けないまま保持される。この球形構造は、この水酸化物を用いて他の金属酸化物または金属炭酸塩と反応させることで誘導品を製造する時でも損傷を受けないまま保持される。このようにして、この球形構造が損傷を受けないまま保持されながら、混合酸化物または金属のタンタル酸塩および／またはニオブ酸塩が生じる。

【0006】特に経済的には、この反応を行っている間に放出される $\text{CO}_2$ を $\text{NH}_3$ 水に導入し、これを、次の沈澱化で用いる $\text{NH}_3$ と反応させることによって、本発明に従う方法を実施することができる。

【0007】本発明に従う方法で入手可能なタンタルおよび／またはニオブの酸化物または水和酸化物、並びにそれらから製造されるタンタル酸塩およびニオブ酸塩は両方とも、それらが示す沈降および濾過挙動が好適なこと、フッ化物含有量が低いこと、粒子サイズ分布が狭いこと、並びにBET値が $<1\text{ m}^2/\text{g}$ であることで粉末の表面積が小さいことなどによって特徴づけられる。

## 【0008】

【好適な態様の詳細な説明】以下に示す実施例は本発明の説明を行うことを意図したものであり、如何なる様式でも本発明を制限するものでない。この実施例には、以下に示すように、種々の倍率で撮った図1-5の光顕微鏡写真を参考として含める。各図に1ミクロンの基準マークを付ける。

## 【0009】

## 【実施例】

## 実施例1

フッ化タンタルが入っている溶液(1リットル当たり約120gの $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )に飽和炭酸アンモニウム溶液をpHが8.5になるまで加えた。この反応を行っている間に放出される $\text{CO}_2$ を25%の $\text{NH}_3$ 溶液に導入して反応させることで炭酸アンモニウムに戻した。沈澱して来た水和酸化物を吸引フィルター上で濾過し、公知様式で希 $\text{NH}_3$ 溶液または水で洗浄し、乾燥させた後、焼成を850°Cで2時間行った。SEM顕微鏡写真において、この乾燥させた水和 $\text{Ta}$ 酸化物および焼成酸化物の両方とも、その主要粒子は直径が約1 $\mu\text{m}$ の球形粒子であることが示された(図1; 20kVにおける10000倍率)。

## 【0010】

SEMに従う球形形状(%)	> 90
TAP密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.2
かさ密度( $\text{g}/\text{立方インチ}$ )	15.8

BET (m <sup>2</sup> /g) *	0.7
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	2.7
d50%	1.9
d10%	1.3
水和酸化物内のF (ppm)	300
焼成酸化物内のF (ppm)	<5
*) 窒素ワンポイント方法 (DIN 66 131) で測定。	

## 【0011】実施例2

フッ化ニオブが入っている溶液 (1リットル当たり約120gのNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に25%のNH<sub>3</sub>溶液をpHが6になるまで加えた。次に、25%のNH<sub>3</sub>溶液を5体積%濃縮した飽和炭酸アンモニウム溶液を加えてpH値を9にした。吸引フィルター上で水和酸化物の沈澱物を公知様式で希NH<sub>3</sub>溶液と水で洗浄し、乾燥させた後、焼成を850℃で2時間行った。SEM顕微鏡写真において、両方の主要粒子とも、直径が約0.1μmの球形粒子。

## 【0012】

SEMに従う球形形状 (%)	>90
Ta ρ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.0
かさ密度 (g/立方インチ)	6.9
BET (m <sup>2</sup> /g)	3
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	3.8
d50%	1.7
d10%	1
水和酸化物内のF (ppm)	550

## 実施例3

フッ化ニオブが入っている溶液 (1リットル当たり約120gのNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に25%のNH<sub>3</sub>溶液をpHが6になるまで加えた。次に、飽和炭酸アンモニウム溶液を加えてpHを9にした。2日後に析出して来た水和酸化物を、公知様式により、吸引フィルター上で希NH<sub>3</sub>溶液と水で洗浄し、乾燥させた後、焼成を850℃で2時間行った。

【0013】SEM顕微鏡写真において、この乾燥させた水和酸化物および焼成酸化物の両方とも、その主要粒子は直径が約1μmの球形粒子であることが示された (図2: 20kVにおける5000倍率)。

## 【0014】

SEMに従う球形形状 (%)	>90
Ta ρ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.1
かさ密度 (g/立方インチ)	10.3
BET (m <sup>2</sup> /g)	1.1
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	8.4
d50%	5
d10%	3

水和酸化物内のF (ppm)	730
----------------	-----

## 実施例4

フィルター上の湿った (filter-moist) 酸化タンタル水和物 (Ta含有量41.5%) の300gにLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Li含有量18.7%) を25.54g加えた後、ミキサー内で1時間均一にした。次に、このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を1000℃で2時間行った。

【0015】高い相純度を示すタンタル酸リチウムが得られ、これの主要粒子は直径が約1μmの球形である。

## 【0016】

SEMに従う球形形状 (%)	>90
Ta ρ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.6
かさ密度 (g/立方インチ)	12
BET (m <sup>2</sup> /g)	0.81
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	9.8
d50%	5
d10%	2.8

## 20 実施例5

フィルター上の湿った酸化タンタル水和物 (Ta含有量41.5%) の2000g、炭酸亜鉛水酸化物 (Zn含有量59.8%) の255.2gおよび炭酸バリウムの1381.4gを1500mLの水と一緒に、Thyssen-Henschelミキサー内で30分間均一にした。このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を1000℃で2時間行った。

【0017】高い相純度を示すタンタル酸バリウム亜鉛が得られ、これの主要粒子は直径が約1μmの球形である (図3: 20kVにおける10,000倍率)。

## 【0018】

SEMに従う球形形状 (%)	>90
Ta ρ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2
かさ密度 (g/立方インチ)	16.5
BET (m <sup>2</sup> /g)	0.33
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	9.5
d50%	5.4
d10%	2.6

## 40 実施例6

3000gの酸化タンタル水和物 (Ta含有量74.19%) と705.4gの炭酸亜鉛水酸化物 (Zn含有量57%) を3500mLの水と一緒に、Thyssen-Henschelミキサー内で30分間均一にした。このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を1000℃で2時間行った。

【0019】この得られた高い相純度を示すタンタル酸亜鉛の主要粒子は直径が約1μmの球形である。

## 【0020】

SEMに従う球形形状 (%)	>90
----------------	-----

5

6

Tap密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.8
かさ密度 (g/立方インチ)	14.0
BET (m <sup>2</sup> /g)	0.36
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	11.0
d50%	6.2
d10%	3.5

## 実施例7

3000gの酸化タンタル水和物 (Ta含有量74.19%)と850.1gの炭酸カリウム (K含有量56.58%)を2500mLの水と一緒に、Thyssen-Henschelミキサー内で30分間均一にした。このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を1000℃で2時間行った。

【0021】この得られた高い相純度を示すタンタル酸カリウムの主要粒子は直径が約1μmの球形である。

SEMに従う球形形状 (%)	>90
Tap密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.9
かさ密度 (g/立方インチ)	15.9
BET (m <sup>2</sup> /g)	0.31
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	11.0
d50%	6.8
d10%	3.8

## 実施例8

フィルター上の湿った酸化ニオブ水和物 (Nb含有量25%)の5000gと炭酸リチウム (Li含有量18.8%)の497.1gを1000mLの水と一緒に、Thyssen-Henschelミキサー内で30分間均一にした。このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を850℃で6時間行った。

【0023】この得られた高い相純度を示すニオブ酸リチウムの主要粒子は直径が約1μmの球形である。

SEMに従う球形形状 (%)	>90
かさ密度 (g/立方インチ)	5.4
BET (m <sup>2</sup> /g)	1.5
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	4.2
d50%	2.5
d10%	1.7

## 実施例9

フィルター上の湿った酸化ニオブ水和物 (Nb含有量25%)の5000gと炭酸カリウム (K含有量56.58%)の929.7gを1000mLの水と一緒に、Thyssen-Henschelミキサー内で30分間均一にした。このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を850℃で6時間行った。

【0025】この得られた高い相純度を示すニオブ酸カ

## 実施例10

リウムの主要粒子は直径が約1μmの球形である。  
【0026】

SEMに従う球形形状 (%)	>90
かさ密度 (g/立方インチ)	7.0
BET (m <sup>2</sup> /g)	<2
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	3.5
d50%	2.0
d10%	1.2

## 実施例11

フィルター上の湿った酸化ニオブ水和物 (Nb含有量25%)の5000gと炭酸マグネシウム水酸化物 (Mg含有量57.58%)の290gを2500mLの水と一緒に、Thyssen-Henschelミキサー内で30分間均一にした。このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を850℃で6時間行った。

【0027】この得られた高い相純度を示すニオブ酸マグネシウムの主要粒子は直径が約1μmの球形である (図4:20kVにおける5000倍率)。

SEMに従う球形形状 (%)	>90
かさ密度 (g/立方インチ)	6.4
BET (m <sup>2</sup> /g)	5.8
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	2.0
d50%	1.0
d10%	0.5

## 実施例12

フィルター上の湿った酸化ニオブ水和物 (Nb含有量25%)の2000gと炭酸ニッケルペースト (Ni含有量21.5%)の734.5gを500mLの水と一緒に、Thyssen-Henschelミキサー内で30分間均一にした。このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を850℃で6時間行った。この得られた高い相純度を示すニオブ酸ニッケルの主要粒子は直径が約1μmの球形である (図5:20kVにおける5000倍率)。

SEMに従う球形形状 (%)	>90
かさ密度 (g/立方インチ)	6.7
BET (m <sup>2</sup> /g)	3.9
粒子サイズ分布 (μm)	
d90%	2.5
d50%	1.3
d10%	0.6

## 実施例12

フィルター上の湿った酸化ニオブ水和物 (Nb含有量25%)の3000gと炭酸亜鉛水酸化物 (Zn含有量54%)の513.2gと炭酸バリウム (バリウム含有量69.59%)の2389.6gを3000mLの水と

一緒に、Thyssen-Henschelミキサー内で30分間均一にした。このペースト状の混合物を乾燥させた後、焼成を850°Cで6時間行った。

【0030】この得られた高い相純度を示すニオブ酸バリウム亜鉛の主要粒子は直径が約1 $\mu$ mの球形である。

【0031】

SEMに従う球形形状 (%)	>90
かさ密度 (g/立方インチ)	9.1
BET (m <sup>2</sup> /g)	<2
粒子サイズ分布 ( $\mu$ m)	
d90%	4.0
d50%	2.2
d10%	1.4

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0032】1. 球形の水和タンタルおよび/またはニオブ酸化物またはタンタルおよび/またはニオブ酸化物の製造方法において、CO<sub>2</sub>が入っているアンモニア溶液をタンタルおよび/またはニオブが入っている酸性フッ化物溶液にこの溶液のpH値が7以上になるまで導入することを特徴とする方法。

【0033】2. 反応を行っている間に放出されるCO<sub>2</sub>をNH<sub>3</sub>水に導入してこのNH<sub>3</sub>と反応させた後、この水を次の沈澱化で用いることを特徴とする第1項記載の方法。

【0034】3. 第1項または2項の方法で製造され\*

\*た時の球形の水和タンタルおよび/またはニオブ酸化物またはタンタルおよび/またはニオブ酸化物。

【0035】4. 球形のタンタル酸および/またはニオブ酸金属の製造方法において、第3項の水和タンタルおよび/またはニオブ酸化物を、金属の酸化物、水酸化物および炭酸塩から成る群から選択される材料と、相当する化学量論的量で混合した後、その得られる混合物の焼成を行うことを特徴とする方法。

【0036】5. 第4項の方法で製造された時の球形のタンタル酸金属生成物。

【0037】6. 第4項の方法で製造された時の球形のニオブ酸金属生成物。

【0038】7. 第4項の方法で製造された時の球形のタンタル酸/ニオブ酸金属生成物。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたタンタル酸化物の粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

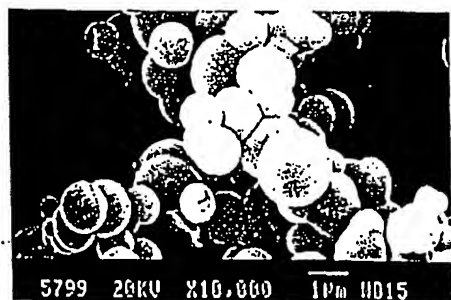
【図2】実施例3で得られたニオブ酸化物の粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

20 【図3】実施例5で得られたタンタル酸バリウム亜鉛の粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

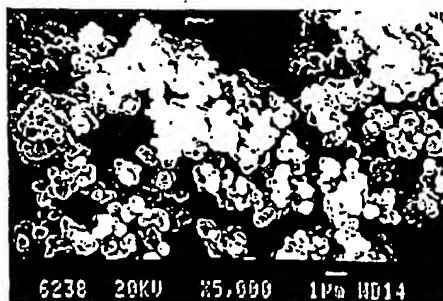
【図4】実施例10で得られたニオブ酸マグネシウムの粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例11で得られたニオブ酸ニッケルの粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

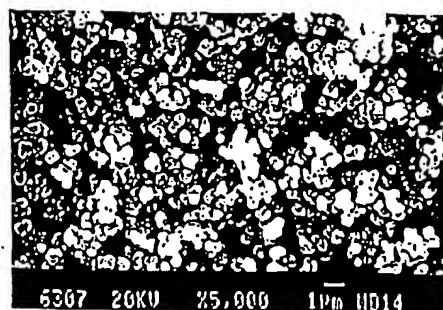
【図1】



【図2】

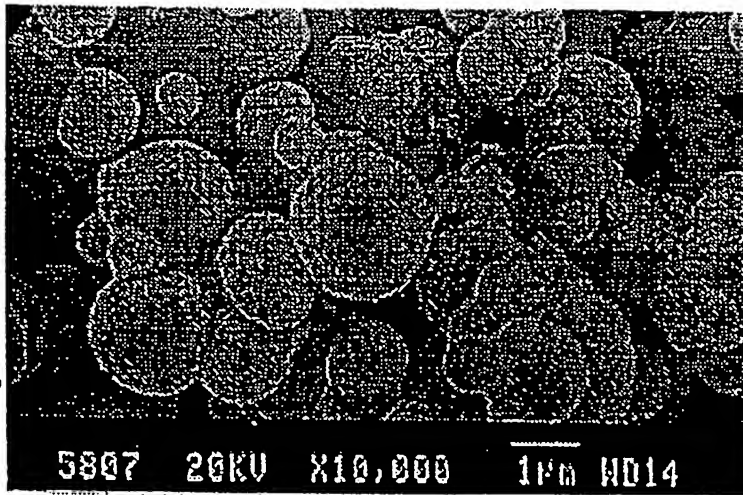


【図4】

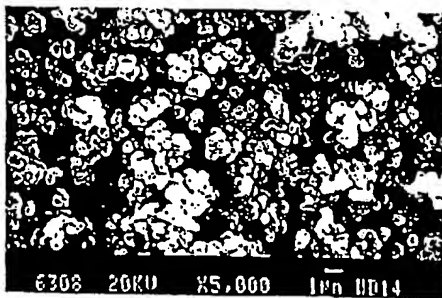


BEST AVAILABLE COPY

【図3】



【図5】




---

フロントページの続き

(72)発明者 デイーター・ペーレンス  
 ドイツ38667バトハルツブルク・ホプフェ  
 ンリング7  
 (72)発明者 バルター・ブルートス  
 ドイツ38667バトハルツブルク・ズユート  
 リングスピーゼ4

(72)発明者 カールハインツ・ライヘルト  
 ドイツ38315ホルンブルク・ツィーゼルバ  
 ツハシュトラッセ30  
 (72)発明者 ハラルト・トレガー  
 ドイツ38642ゴスラー・ジートラーシュト  
 ラッセ1アー

**BEST AVAILABLE COPY**